

## **Bio-Inspired Polymers for the Functionalization of Industrial Steel Surfaces**

by Emilie FAURE

Since many decades, nature has inspired the scientific community because of its amazing ability to develop powerful properties such as high mechanical strength, pigmentation, superhydrophobicity, adhesion, antireflection, etc. under environmentally friendly conditions. This thesis fits well with this trend of bio-inspiration with the development of multifunctional synthetic polymers incorporating 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine units (DOPA), one of the main components of mussels protein foot responsible for their strong adhesion on every kind of substrates. In this thesis, the reactivity and adhesion properties of the catechol group of DOPA are exploited for the design of (i) synthetic bio-inspired glue, (ii) long-lasting antibacterial and antibiofilm coatings and (iii) anticorrosion protective films for industrial steel surfaces. The synthetic glue consists of a polycation bearing DOPA units that are required for the adhesion to the surface. This copolymer, prepared in water by a radical polymerization process in mild conditions, is easily loaded with antibacterial silver based (nano)particles ( $\text{Ag}^0$  and  $\text{AgCl}$ ) by the addition of a silver nitrate solution. The Layer-by-Layer technology is then applied to build antibacterial multilayer polyelectrolyte film from aqueous solutions. Three main objectives are then targeted: (1) decrease and simplify the processing rate to meet industrial requirements, (2) substitute silver based particles by antibacterial and antibiofilm biomolecules, and (3) improve the coating durability. The structure of the copolymer and the deposition technique are then adapted to meet these important criteria. Briefly, the catechol groups of a novel homopolymer bearing DOPA units are oxidized in water to lead to the corresponding water-soluble polymer bearing reactive quinone groups. These functions are exploited for increasing the durability of the coating by the covalent film cross-linking through the amine/quinone reaction by the addition of a polymer bearing primary amine groups. They are also exploited for the covalent grafting of antibacterial peptides and antibiofilm enzymes to the coating. Finally, the polycationic glue bearing DOPA is combined with synthetic clay in a multilayer film on galvanized steel in order to impart it improved anticorrosion properties. Most of the experimental steps for the polymer syntheses and the surface modifications are carried out in aqueous media at room temperature under very mild conditions in order to develop environmental friendly procedures.

## **Polymères Bio-Inspirés pour la Fonctionnalisation d'Aciers Industriels**

par Emilie FAURE

Depuis de nombreuses décennies, la nature est une source d'inspirations pour la communauté scientifique de par sa capacité à développer des propriétés remarquables telles que résistance mécanique, coloration, superhydrophobicité, adhérence, anti-réflexivité, etc., et ce, dans diverses conditions environnementales. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre de bio-inspiration en élaborant de nouveaux polymères synthétiques multifonctionnels porteurs de 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (DOPA), un des composants essentiels des pieds de moules et responsables de leur adhésion sur divers substrats. Ce travail exploite la réactivité et les propriétés d'adhésion de la fonction catéchol de la DOPA pour la préparation (i) d'une nouvelle colle synthétique bio-inspirée, (ii) de revêtements antibactériens et antibiofilms durables et (iii) de films anticorrosion pour aciers industriels. La colle synthétique consiste en un polycation porteur de fonctions DOPA requises pour l'adhésion sur les surfaces. Cette colle, préparée par polymérisation radicalaire en milieu aqueux, est facilement chargée en (nano)particules à base d'argent ( $\text{Ag}^0$  et  $\text{AgCl}$ ) par simple addition d'une solution de nitrate d'argent. La technologie de construction en couche par couche est ensuite utilisée pour la formation de films antibactériens au départ de solutions aqueuses. Les trois objectifs principaux visés par la suite sont : (1) simplifier les méthodes de dépôt afin de les rendre industriellement applicables, (2) remplacer les particules d'argent par des biomolécules antibactériennes et antibiofilms et (3) améliorer la durabilité des revêtements. La structure du polymère bio-inspiré ainsi que la technique de dépôt sont donc adaptées en conséquence. De manière générale, les fonctions catéchols d'un nouvel homopolymère porteur de fonctions DOPA sont oxydées pour former un polymère hydrosoluble porteur de fonctions quinones. Celles-ci sont exploitées pour augmenter la durabilité des revêtements par réticulation chimique en exploitant la réactivité des quinones vis-à-vis des fonctions amines primaires. Ces quinones sont également utilisées pour le greffage covalent de peptides antibactériens et d'enzymes antibiofilms sur acier. Finalement, une procédure simple de formation de revêtements anticorrosion pour acier galvanisé a été mise au point en co-déposant la colle bio-inspirée avec de l'argile synthétique. La plupart des synthèses et des méthodes de dépôts sont réalisées en milieu aqueux dans des conditions douces afin de développer des procédures respectueuses de l'environnement.

## Table of contents

<b>Introduction:</b>	<b>1</b>
<i>Catechols as Versatile Platforms in Polymer Chemistry</i>	
<b>Aim of the thesis</b>	<b>62</b>
<b>Chapter I:</b>	<b>68</b>
<i>All-in-one Strategy for the Fabrication of Antimicrobial Biomimetic Films on Stainless Steel</i>	
<b>Chapter II:</b>	<b>96</b>
<i>Sustainable and Bio-inspired Chemistry for Robust Antibacterial Activity of Stainless Steel</i>	
<b>Chapter III:</b>	<b>116</b>
<i>A Green and Bio-Inspired Process to Afford Durable Antibiofilm Property to Stainless Steel</i>	
<b>Chapter IV:</b>	<b>136</b>
<i>A Poly(methacrylamide) Bearing Catechols as a Macromolecular Platform for Imparting Antibacterial Activity to Stainless Steel</i>	
<b>Chapter V:</b>	<b>162</b>
<i>Covalent Grafting of Antibiofilm and Antiadhesion (Bio)Molecules to Stainless Steel: Green Routes and Surface Properties</i>	
<b>Chapter VI:</b>	<b>184</b>
<i>A Clay and DOPA Containing Polyelectrolyte Multilayer Film for Imparting Anticorrosion Properties to Galvanized Steel</i>	
<b>General conclusions</b>	<b>206</b>

